

Сравнение кинетики различных вариантов искусственного старения рукописных штрихов методом высокоэффективной жидкостной хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием

***Д.И. Байгильдиева, Т.М. Байгильдиев, О.А. Шпигун, И.А. Родин**

*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
119991, Российская Федерация, Москва, ул. Ленинские горы д.1. стр. 3 ГСП-1*

**Адрес для переписки: Байгильдиева Дилара Иршатовна, E-mail: ahdisha1705@gmail.com*

Поступила в редакцию 14 июня 2018 г., после доработки – 27 сентября 2018 г.

В судебной практике нередко сталкиваются с проблемой фальсификации документа путем его искусственного состаривания длительным воздействием на него повышенных температур с использованием бытовых нагревательных приборов (духовой шкаф, утюг), микроволнового излучения с использованием бытовой микроволновой печи, ультрафиолетовым излучением с использованием ультрафиолетовой лампы для маникюрных целей. В связи с этим актуальной представляется разработка подходов выявления фактов фальсификации при помощи современных физико-химических методов. Целью данной работы являлось выявление изменений, происходящих с красителями, входящими в состав паст шариковых ручек синего цвета, с течением времени под воздействием повышенных температур, а также сравнение результатов с данными, полученными при воздействии на штрихи УФ-излучения. В результате работы оценены возможности хроматомасс-спектрометрического обнаружения изменений в составе паст шариковых ручек *BIC Original*, *Corvina 51* и *Pilot* под воздействием повышенных температур и УФ-излучения. Получены кривые искусственного старения красителей трех различных паст шариковых ручек от времени воздействия УФ-излучения при 365 нм и нагревания при 100, 130 и 150 °С. Проведено сравнение протекающих процессов деградации красителей при воздействии на штрихи УФ-излучения и термического воздействия. Показано, что среди данных вариантов ускоренного старения документов наиболее щадящим вариантом является выдерживание образцов при температуре 100 °С в течение времени до 36 часов.

Ключевые слова: рукописный штрих, паста шариковой ручки, старение штрихов, искусственное старение, жидкостная хроматография, масс-спектрометрия.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2019, vol. 23, no. 1, pp. 84–95

DOI: 10.15826/analitika.2019.23.1.003

Kinetics comparison for the different variants of artificial aging of handwritten strokes by the method of high-performance liquid chromatography with mass-spectrometric detection

***D.I. Baygildieva, T.M. Baygildiev, O.A. Shpigun, I.A. Rodin**

Lomonosov Moscow State University, Leninskie gory, 1, Moscow, 119991, Russian Federation

**Corresponding author: Dilara I. Baygildieva, E-mail: ahdisha1705@gmail.com*

Submitted 14 June 2018, received in revised form – 27 September 2018

In the judicial practice, the problem of documents falsification by artificial aging is encountered quite often. Artificial aging can be accomplished by the prolonged exposure of the documents to the elevated temperatures from the household heating devices (e.g. oven, iron), microwave radiation from a household microwave oven, or ultraviolet radiation from an ultraviolet lamp for manicure purposes. Therefore, it is relevant to develop approaches for recognizing the acts of falsification using the modern physical and chemical

methods. The purpose of the current research was to identify the changes that occur with the ink dyes of blue color ballpoint pens over time under the influence of elevated temperatures, as well as to compare the obtained results with the data attained by the exposure to the UV radiation. As an outcome of this work, the possibilities of chromatography-mass-spectrometric detection of changes in the composition of ballpoint pen inks of *BIC Original*, *Corvina 51* and *Pilot* brands after their exposure to the elevated temperatures and UV radiation were estimated. The curves of the dyes for the artificial aging for the three different ballpoint pen inks were obtained from the time of exposure to UV radiation at 365 nm and heating at 100, 130 and 150°C respectively. A comparison of the processes of the dyes degradation when exposed to UV-radiation and thermal action on handwritten strokes was carried out. It was shown that for the established intensity of UV radiation, the gentlest type of documents aging was holding the stroke samples at a temperature of 100°C for 36 hours.

Keywords: handwritten stroke, ballpoint pen ink, aging of strokes, artificial aging, liquid chromatography, mass-spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Шариковые ручки являются наиболее распространенным средством письма. Для предотвращения высыхания и уширения линии штриха, его размывания и выцветания были разработаны чернила на основе смеси гликолевых растворителей, окрашивающих агентов (красителей или пигментов), антикоррозийных средств, коагулянтов, водостойких, олеофобных и других добавок, тщательно скрывааемых компаниями-производителями чернил. Крупнейшими странами-производителями чернил для шариковых ручек считаются Япония, Германия, США и Китай [1]. Состав современных чернил значительно отличается от ранее производимых и принципиально содержит три основные составляющие: растворитель (приблизительно 50 %), красители или пигменты (25 %) и смолы (25 %). Четвертое составляющее, в качестве которого может выступать смазывающий агент, биоцид либо поверхностно-активное вещество, присутствует в очень малых количествах (<5 %), но он необходим для создания необходимой вязкости, смачиваемости, а также для регулировки быстрой скорости высыхания чернил после нанесения на бумагу [2-3].

Важным вопросом при судебных расследованиях потенциально поддельных документов является способность установить дату составления документа, что равнозначно дате нанесения рукописных записей в документ, как правило рукописной подписи. В большинстве случаев, все попытки по разработке подхода установления датирования документа направлены на изучение старения красителей либо растворителей [2-5].

Считается, что когда чернила находятся в пастах ручек, то они не подвергаются каким-либо изменениям во времени и могут храниться в течение длительного времени, следовательно, можно считать, что относительные содержания всех присутствующих компонентов остаются постоянными [6-7]. Поэтому все протекающие процессы являются незначительными в сравнении с процессами, которые начинаются после нанесения пасты на бумагу [3,8-9]. Старение чернил может протекать на основе равновесия этих процессов (испарение растворителей, деградации красителей, связывания смол

и т.д.) вплоть до момента, когда чернила перестают быть активными и далее не претерпевают каких-либо изменений. Эта точка отсчета может варьироваться от нескольких месяцев до нескольких лет после нанесения штриха на бумагу [7].

Как правило, процессы старения в чернилах в первые моменты после нанесения на бумагу зависят от быстро уменьшающейся скорости испарения растворителя, при этом происходит диффузия чернил в толщу бумаги. После этой стадии скорости испарения и диффузии резко снижаются, а остаточный растворитель может задерживаться в матрице чернил и его количество может оставаться на постоянном уровне в течение многих лет (за счет полимеризации смол) [10]. Параллельно с этим, также могут происходить процессы деградации красителей [11], как например, в многочисленных исследованиях наблюдалось увеличивающееся количество фенола, вызванное деградацией красителя Кристаллического Фиолетового (**CV**) [12]. Фотохимические процессы разложения красителей могут идти различными путями и при этом может образовываться широкий спектр различных продуктов деградации. Дезактивация возбужденного состояния красителя происходит благодаря взаимодействию с компонентами, также входящими в состав паст ручек, например, свободные радикалы могут быть получены из растворителей или субстратов при воздействии света [13]. Таким образом, фотодеградация трифенилметановых красителей ускоряется за счет наличия сенсibilизаторов связывания синглетного кислорода (например, метиленовый синий или диоксид титана), но также этот процесс может быть замедлен синглетными кислородными ингибиторами (например, а-каротин или комплексы цинка (II) и меди (II) [14].

Различают несколько различных механизмов деградации красителей:

- а) N-деметилирование. Данный вариант был изучен многими авторами, так как его легко обнаружить. При воздействии света метильные группы красителя последовательно заменяются атомами водорода (рис. 1), разность масс составляет 14 Да [15].
- б) Фотоокислительное расщепление связи между центральным четвертичным атомом углерода и бензольным кольцом. Это возможно с помощью

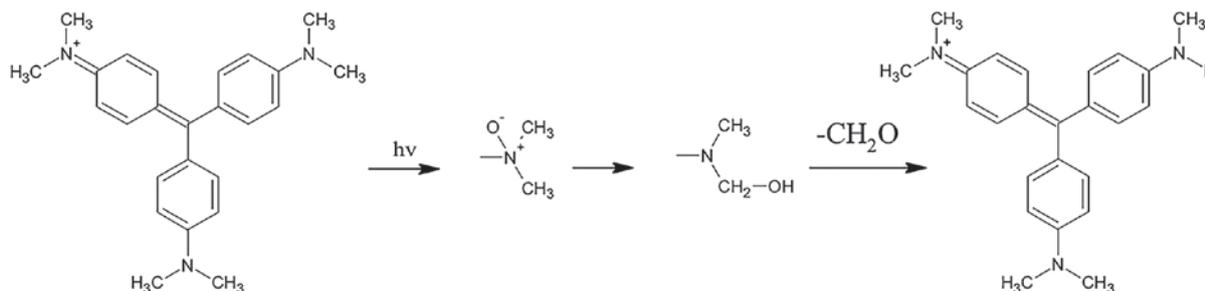


Рис. 1. Механизм N-деметилирования красителя Кристаллического фиолетового [15]

Fig. 1. The mechanism of N-demethylation of Crystal Violet dye [15]

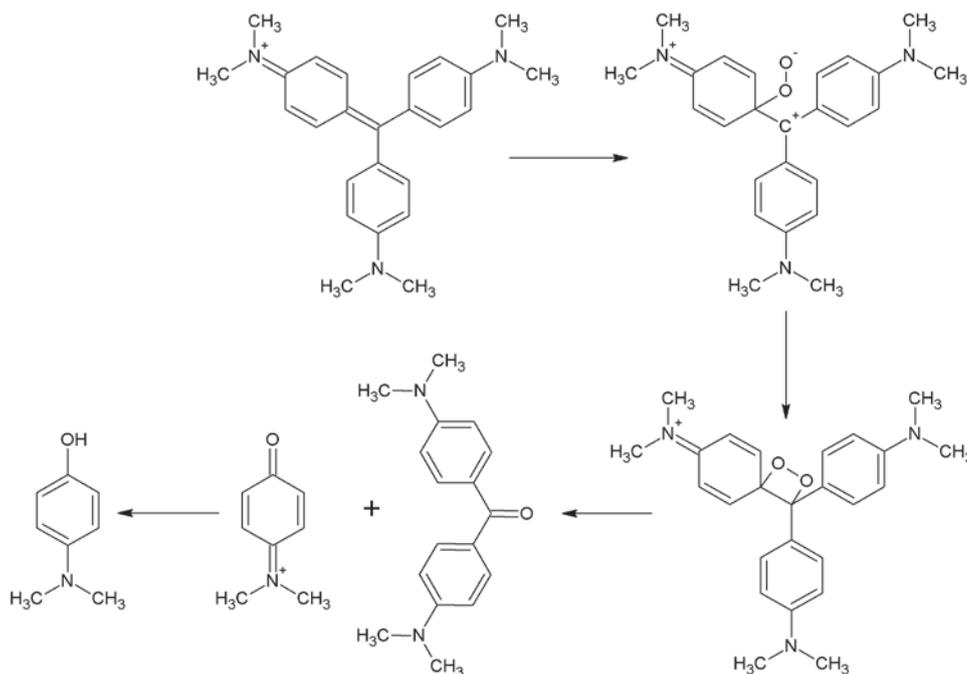


Рис. 2. Механизм деградации красителя Кристаллического фиолетового через атаку синглетным кислородом с образованием диметиламинобензофенона и диметиламинофенола

Fig. 2. The degradation mechanism of Crystal Violet dye through the singlet oxygen attack producing dimethylaminobenzophenones and dimethylaminophenol

синглетного кислорода с получением бензофенонов и фенолов (рис. 2). В работе [13] было показано, что триарилметановые красители производят синглетный кислород при фотолизе на бумаге. Также в работе [16] был предложен другой механизм, согласно которому происходит раскрытие ароматического кольца ОН-радикалами, образующимися из атомов синглетного кислорода.

в) Фотовосстановление катиона красителя, находящегося в возбужденном состоянии, в бесцветную форму путем добавления электрона к фотовозбужденным компонентам либо путем фотохимического гидрирования красителя.

Для обнаружения растворителей и красителей в шариковых чернилах на бумаге требуется чувствительный и селективный аналитический прибор. Газовая хроматография в сочетании с масс-спектрометрией (**ГХ-МС**), а также высокоэффективная жидкостная хроматография (**ВЭЖХ**) с диодно-матричным детектированием являются наиболее ча-

сто используемыми методами анализа растворителей и красителей соответственно [17-24]. Кроме того, спектроскопические методы, такие как инфракрасная спектроскопия (**ИК**) и Рамановская спектроскопия (**КР**), также нашли свое применение для исследования времени нанесения штрихов на бумагу [2-3].

Небольшое количество работ было посвящено изучению влияния различных видов искусственного воздействия для ускоренного старения штрихов паст шариковых ручек с использованием различных аналитических методов [25-28]. Все данные работы рассматривали, как правило, в качестве искусственного старения варианты воздействия светом либо температурой. В настоящей работе представлено сравнение кинетических характеристик искусственного старения рукописных штрихов, выполненных чернилами шариковых ручек синего цвета, под воздействием УФ-излучения и повышенных температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы и реагенты

В работе использовали следующие реактивы: ацетонитрил (UHPLC Supergradient, Panreac, Испания), кислота муравьиная (98%, Panreac, Испания), метанол (Merck, Darmstadt, Германия). Деионизированную воду (электропроводность 18.2 мкСм/см) получали с помощью системы водоподготовки Milli-Q (Millipore, США) из дистиллированной воды.

Оборудование

Эксперименты проводили на следующей хроматографической системе, включающей жидкостной хроматограф Ultimate 3000 (Dionex, США), снабженный дегазатором подвижной фазы, автоматическим устройством ввода пробы, термостатом колонок и масс-спектрометрическим детектором AB Sciex 3200 QTrap (AB Sciex, Канада), оснащенный источником электрораспылительной ионизации.

Исследования проводили на колонке для ВЭЖХ: Acclaim RSLC (150 × 2.1 мм), с сорбентом на основе гидрофобизированного силикагеля C-18 с диаметром зерна сорбента 2.2 мкм (Dionex, США), скорость подачи подвижной фазы — 0.4 мл/мин. Для повышения срока службы хроматографической колонки применяли предколонку Security Guard C₁₈ (Phenomenex, США).

Для экстрагирования паст ручек с бумаги на стадии пробоподготовки использовали ультразвуковую ванну Branson 2210 E-DTC (Branson, США). Для очистки экстрактов от примесей применяли шприцевые фильтры CHROMAFIL Xtra, PET-45/25 (гидрофильный полиэстер), размер пор — 0/45 мкм, диаметр фильтра — 25 мм.

Для исследования процессов ускоренного старения под воздействием ультрафиолетового излучения использовали облучатель хроматографической УФС 254/365 (ЗАО «Сорбполимер», Россия). Источник излучения — ртутная газоразрядная лампа PL-S 9W/08 BLACK LIGHT PHILIPS на 365 нм с максимальной потребляемой мощностью 9 Вт.

Для исследования процессов ускоренного старения под воздействием повышенных температур использовали сушильный шкаф LOIP LF 60/350-VG1 (АО «Лабораторное оборудование и приборы», Россия).

Сбор данных и обработку хроматограмм проводили с помощью программного пакета Analyst 2005 (AB Sciex, Канада).

Пробоподготовка

В качестве исследуемых образцов выбраны чернила синего цвета шариковых ручек наиболее популярных на российском рынке марок *BIC Orange Original* (Франция), *Pilot BPS-GP-F-L* (Япония) и *Corvina 51* (Италия). Для изучения различных паст шариковых ручек на белую бумагу SvetoCopy

(A4, 80 г/м², ECF, Россия) наносили линии каждой из исследуемых шариковых ручек.

Для исследования процессов искусственного старения образцы подвергали двум типам внешних воздействий:

- УФ-излучения при длине волны $\lambda = 365$ нм, в течение выбранных периодов времени: 0, 6, 18, 30, 66, 90, 121 и 147 часов;
- Термического воздействия при температурах: 100, 130 и 150 °С в течение выбранных периодов времени от 0 ч (соответствует свеженанесенным образцам) до 36 ч.

Для реализации процессов искусственного старения бумагу с нанесенными различными ручками линиями помещали либо в камеру с УФ-лампой, либо в сушильный шкаф и через фиксированные промежутки времени из бумаги вырезали полоски, содержащие линии штрихов.

Для проведения хроматомасс-спектрометрического анализа образцы бумаги (чистой и с нанесенным штрихом) вырезали размером 2 × 10 мм², помещали в стеклянные хроматографические пробирки и добавляли 1 мл метанола в качестве экстрагента. Для лучшего извлечения пробирку с раствором помещали на 10 минут в ультразвуковую ванну. Для последующего детектирования экстракты фильтровали через шприцевые фильтры и разбавляли в 10 раз смесью метанол-вода в соотношении 1 : 1.

Условия ВЭЖХ-МС анализа

Ввод экстрактов образцов осуществляли с помощью автосамплера. Объем пробы составлял 20 мкл.

Режим хроматографического разделения — градиентный, в качестве органической фазы использовали ацетонитрил (**Б**), в качестве водной фазы — 0.1% водный раствор муравьиной кислоты (**А**). Скорость подачи подвижной фазы — 0.4 мл/мин. Температура термостата колонки 35 °С. Программа градиентного элюирования: 0 – 1.5 мин 20 % Б; 1.5 – 4.5 мин 20 % - 45 % Б; 4.5 – 8.0 мин 45 % - 70 % Б; 8.0 – 17.0 мин 70 % - 90 % Б; 17.0 – 23.0 мин 90 % Б; 23.0 – 24.0 мин 90 % - 20 % Б; 24.0 – 29.0 мин 20 % Б.

Масс-спектрометрическое детектирование проводили с использованием электрораспылительной ионизации, в режиме регистрации положительно заряженных ионов. Параметры масс-спектрометрического детектирования: температура переходного капилляра 350 °С, напряжение на распыляющем капилляре — 5500 В, давление газа для распыления подвижной фазы в источнике ионов 30 psi, давление осушающего газа 40 psi. Регистрация масс-спектров проводилась в режиме сканирования в диапазоне $m/z = 100 - 800$ со скоростью 1.43 скан/сек.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для инициирования процессов старения искусственным путем, в том числе и в целях фальсификации документов, записи подвергаются различного рода воздействиям, таким как термическое или воздействие излучения различного диапазона длин волн (микроволновое, ИК- и УФ-излучение). Также данная техника искусственного состаривания могла бы быть использована для моделирования процессов старения чернил в естественных условиях хранения документов.

Для исследования изменений, происходящих с идентифицированными красителями в условиях искусственного старения, образцы штрихов выбранных ручек (*BIC Original*, *Corvina 51* и *Pilot BPS-GP-F-L*) подвергали воздействию УФ-излучения, а также воздействию повышенных температур (100, 130 и 150 °C). Таким образом, наблюдали корреляцию между процессами деградации красителей и временем воздействия излучения.

Процессы искусственного старения при термическом воздействии

Для оценки относительного содержания красителей (таблица) и их продуктов деградации использовали метод ВЭЖХ-МС. На рис. 3 представлены хроматограммы по выделенным ионам с m/z 344, 358 и 372 образцов штрихов ручки *Corvina 51*: свеженанесенного (а) и после термического воздействия при температурах 100 (б), 130 (в), и 150 °C (г) в течение 30 часов. Интересен тот факт, что хроматограммы по выделенным ионам для одного и того же красителя CV выглядят по-разному для разных ручек, например, для сравнения на рис. 4 представлены хроматограммы по выделенным ионам образцов штрихов ручки *BIC Original*.

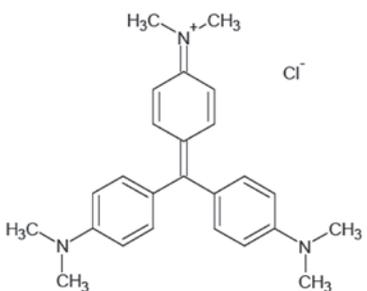
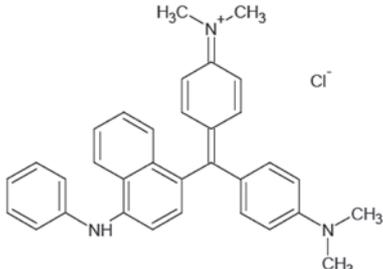
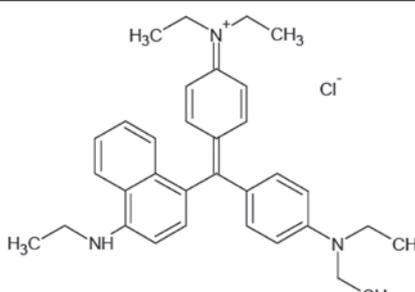
Из рисунков видно, что исходное содержание исследуемых красителей и соответствующих продуктов деградации различно: в экстрактах штрихов ручки *BIC* значительно преобладает содержание красителя CV (в масс-спектрах электрораспылительной ионизации образует молекулярный ион с m/z 372), тогда как в экстрактах штрихов ручки *Corvina* содержание красителя CV находится примерно

Таблица

Структурные формулы исследуемых красителей

Table

Structure formulas of the investigated dyes

Краситель	Структурная формула	Молекулярная масса, г/моль	m/z иона
Кристаллический фиолетовый (CV)		408	372
Виктория синий В (VbB)		506	470
Виктория синий ВО (VbBO)		514	478

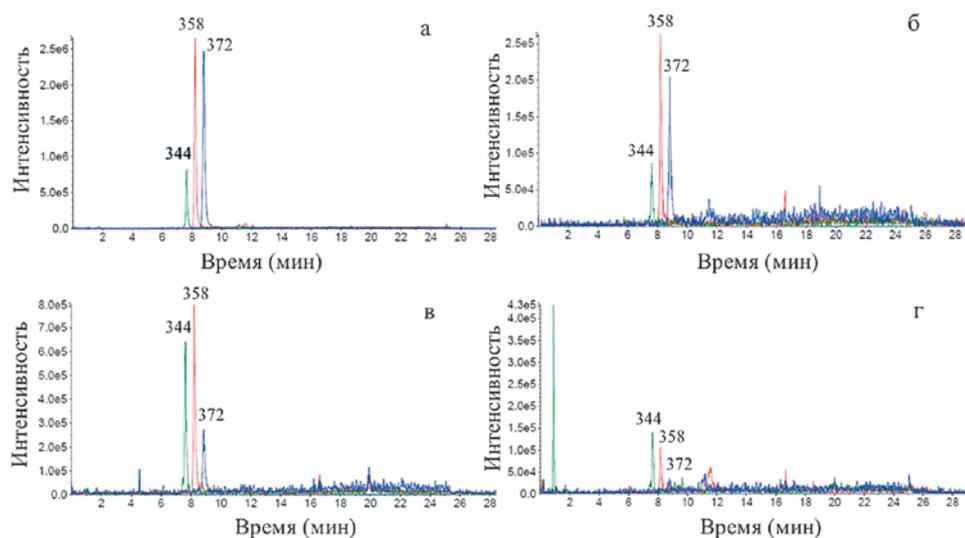


Рис. 3. Хроматограммы по выделенным ионам (m/z 344, 358 и 372) экстрактов штрихов пасты ручки *Corvina 51*: свеженанесенный (а) и после термического воздействия при температурах: 100 °С (б), 130 °С (в) и 150 °С (г) в течение 30 часов

Fig. 3. The extracted ion chromatograms (m/z 344, 358 и 372) of stroke extracts of ballpoint pen ink from *Corvina 51* brand: freshly applied (a) and after thermal influence under the temperatures of 100 °C (b), 130 °C (c) and 150 °C (d) for 30 hours respectively

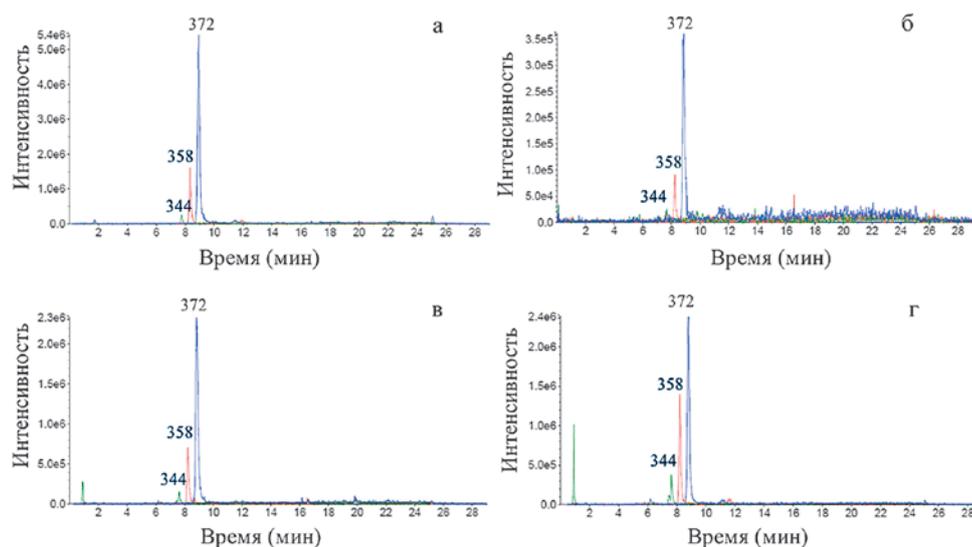


Рис. 4. Хроматограммы по выделенным ионам (m/z 344, 358 и 372) экстрактов штрихов пасты ручки *BIC Original*: свеженанесенный (а) и после термического воздействия при температурах: 100 °С (б), 130 °С (в) и 150 °С (г) в течение 30 часов

Fig. 4. The extracted ion chromatograms (m/z 344, 358 и 372) of stroke extracts of ballpoint pen ink *BIC Original* brand: freshly applied (a) and after thermal influence under the temperatures of 100 °C (b), 130 °C (c) and 150 °C (d) for 30 hours respectively

на том же уровне или даже ниже, чем содержание его деметилированного гомолога (в масс-спектрах электрораспылительной ионизации образует молекулярный ион с m/z 358). В экстракте штриха ручки *Corvina* по мере увеличения температуры содержание красителя CV снижается до предельного уровня, и его значение по сравнению с другими красителями значительно меньше (рис. 3г), тогда как относительное содержание того же самого красителя в экстракте штриха ручки *BIC* даже с увели-

чением температуры преобладает над остальными и только при температуре 150 °С наблюдается рост относительного содержания деметилированных гомологов (в масс-спектрах электрораспылительной ионизации образуются молекулярные ионы с m/z 358 и 344 (рис. 4г). Данный факт свидетельствует о том, что исходное содержание одних и тех же красителей в разных ручках может быть разным. Исходя из того, что в экстрактах свеженанесенных штрихов ручек *BIC*, *Corvina* и *Pilot* уже присутству-

ют предполагаемые продукты деметилирования можно предположить два возможных варианта их образования. Это может быть связано с деградацией исходных красителей, неизбежно протекающей при их синтезе и дальнейшем использовании в производстве чернил вплоть до момента хранения чернил в стержне. Вторым возможным вариантом связан с существованием предполагаемых продуктов деградации как исходных красителей, которые также наравне с другими компонентами добавляются для производства чернил, а их последующее увеличение с течением времени связано с аддитивным вкладом одновременной деградации его метилированного гомолога. Так как в разных ручках относительные содержания красителя CV и компонентов с m/z 358 и 344 находятся на разных уровнях, то более вероятным оказывается второе предположение и компоненты, образующие в масс-спектрах молекулярные ионы с m/z 358 и 344, относятся к индивидуальным красителям.

Оценку содержания компонентов рассчитывали исходя из значений площадей пиков на хроматограммах по выделенным ионам, соответствующим молекулярным ионам красителей. Для получения достоверных результатов проводили серию из трех параллельных измерений с последующим усреднением полученных значений, а для проверки воспроизводимости масс-спектрометрического

сигнала вводили внутренний стандарт красителя Бриллиантового Зеленого (в масс-спектрах электрораспылительной ионизации образует молекулярный ион с m/z 385). Одна серия представляла собой набор из трех образцов вырезанных полосок штриха, подвергавшихся термическому воздействию в течение выбранных промежутков времени. Статистическую обработку данных проводили с использованием t-критерия Стьюдента. Используемые в некоторых случаях обозначения $i(1)$ и $i(2)$ соответствуют двум структурным изомерам с m/z i , в молекулах которых метильные/этильные группы находятся в различных положениях. Все представленные зависимости для каждого из ионов получены исходя из отношений площадей пиков компонентов красителей шариковой ручки к площади пика внутреннего стандарта Бриллиантового Зеленого.

Соотношение содержаний основных красителей CV (m/z 372), VbB (m/z 470) и VbBO (m/z 478) и их деметилированных гомологов (m/z 358 и 344), (m/z 456 и 442) и (m/z 450(1), 450(2), 422(1) и 422(2)) соответственно изменялось после термического воздействия в зависимости от установленной температуры (рис. 5). Для экстрактов штрихов всех исследуемых шариковых ручек при температуре воздействия 100 °C каких-либо значимых изменений в соотношении между красителями во времени не происходит. Ситуация остается аналогичной и при

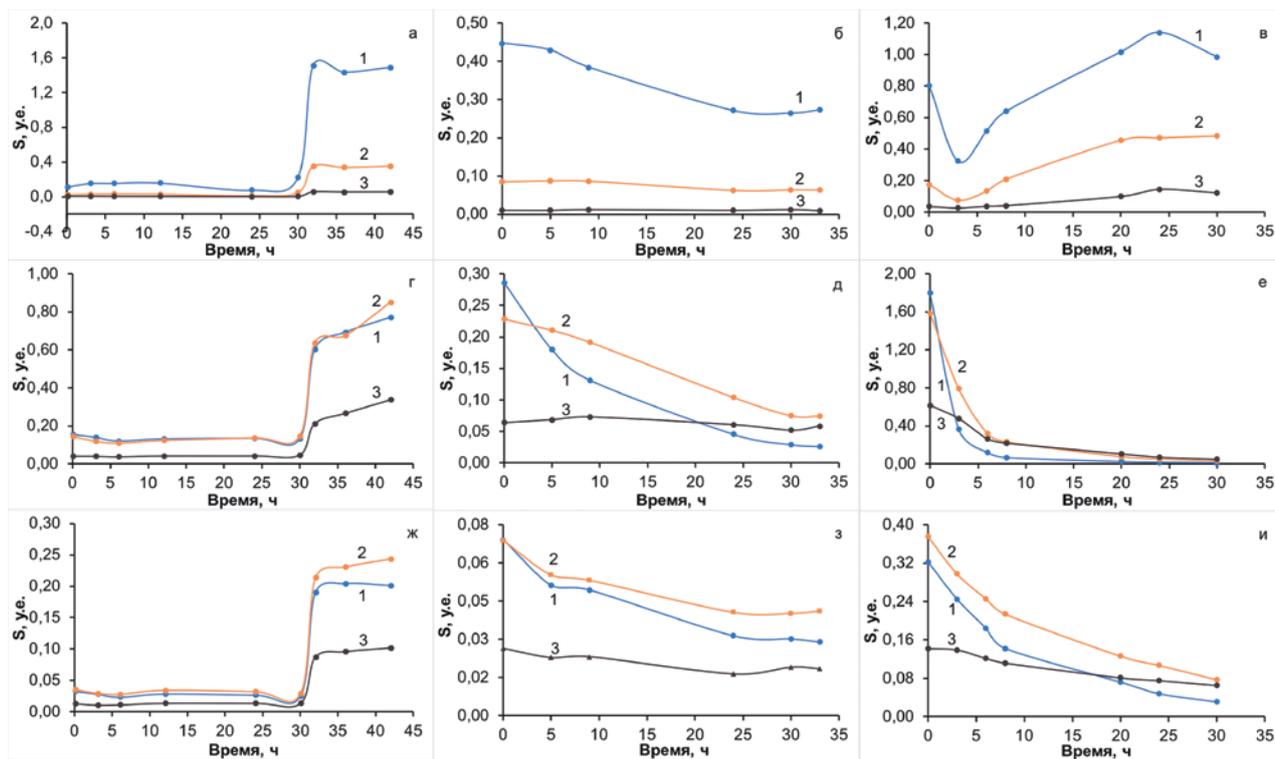


Рис. 5. Зависимости абсолютного значения площадей пиков, относящихся к основному красителю CV и его продуктам деметилирования, при термическом воздействии на штрихи шариковых ручек BIC (а – 100 °C, б – 130 °C, в – 150 °C), Corvina (г – 100 °C, д – 130 °C, е – 150 °C) и Pilot (ж – 100 °C, з – 130 °C, и – 150 °C): 1 – S(372), 2 – S(358), 3 – S(344)

Fig. 5. Dependences of the absolute value of peak areas related to the main Crystal Violet dye and its demethylation products under the thermal influence on the strokes of ballpoint pens BIC (a – 100 °C, b – 130 °C, c – 150 °C), Corvina (d – 100 °C, e – 130 °C, f – 150 °C) and Pilot (g – 100 °C, h – 130 °C, i – 150 °C): 1 – S(372), 2 – S(358), 3 – S(344)

130 °С для экстрактов штрихов ручек *BIC* и *Pilot*, в то время как у экстракта штриха ручки *Corvina* при данной температуре наблюдается заметный рост относительного содержания деметилированных гомологов красителя CV, который начинает проявляться для экстрактов штрихов ручек *BIC* и *Pilot* только при дальнейшем повышении температуры воздействия до 150 °С.

При сравнении кривых, полученных при построении зависимостей абсолютных значений площадей пиков выбранных красителей на хроматограммах по выделенным ионам от времени выдержки нанесенных штрихов под воздействием высоких температур, видно, что в выбранном диапазоне температур для одного и того же красителя вид зависимостей для разных ручек отличается (рис. 5). Исходное относительное содержание всех компонентов, а также их скорость разложения в разных ручках различна. При сравнении поведения изменений абсолютных содержаний данных компонентов от времени выдержки при разных температурах воздействия также наблюдаются отличные друг от друга тенденции: при температуре 100 °С кривые для всех исследуемых ионов после 30 часов воздействия начинают возрастать для всех исследуемых шариковых ручек (рис. 5а, 5г, 5ж), тогда как при температуре 130 °С они все имеют вид линейно убывающих прямых (рис. 5б, 5д, 5з). При

температуре 150 °С кривые абсолютных значений площадей пиков со временем выдерживания также убывают, однако их вид не для всех ручек линейный, а именно, для ручки *Corvina* график зависимости напоминает экспоненциальную функцию $y = e^{-x}$ (рис. 5в). Подобного рода зависимости и аналогичные тенденции наблюдаются для красителей VbV (ручка *Corvina* 51) и VbVO (ручка *Pilot*) и их продуктов деградации.

Для характеристики процессов старения рассчитывали значения относительных площадей пиков красителей и их продуктов деградации по формуле:

$$S_i = \frac{S'_i}{S'_{\text{общ}}}$$

где S'_i площадь пика сигнала i -го иона (со значением (m/z)), отнесенная к площади пика внутреннего стандарта, $S'_{\text{общ}}$ сумма площадей пиков сигналов иона красителя и продуктов его деградации, отнесенных на площадь пика внутреннего стандарта.

Рассчитав такие соотношения в различные моменты времени, можно построить зависимости степени превращения компонентов с течением времени. На рис. 6 представлены зависимости значений относительных площадей пиков красителя CV и его продуктов деградации от времени воз-

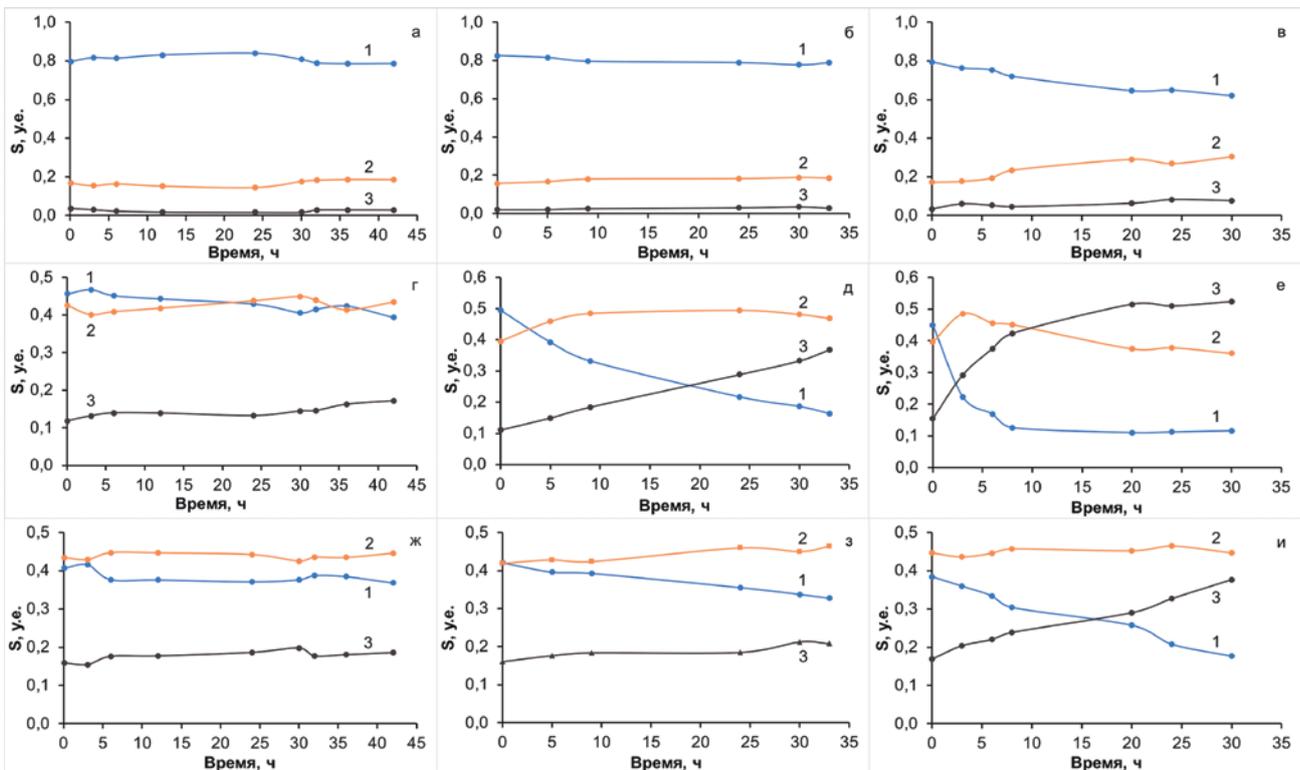


Рис. 6. Кривые искусственного старения при термическом воздействии красителя CV в экстрактах штрихов шариковых ручек *BIC* (а – 100 °С, б – 130 °С, в – 150 °С), *Corvina* (г – 100 °С, д – 130 °С, е – 150 °С) и *Pilot* (ж – 100 °С, з – 130 °С, и – 150 °С): 1 – $S(372)/S(\text{сумм})$, 2 – $S(358)/S(\text{сумм})$, 3 – $S(344)/S(\text{сумм})$; $n = 3, p = 0.95$

Fig. 6. The curves of artificial aging of Crystal Violet dye under the thermal influence in stroke extracts of ballpoint pen inks *BIC* (a – 100 °С, б – 130 °С, в – 150 °С), *Corvina* (d – 100 °С, е – 130 °С, ф – 150 °С) and *Pilot* (g – 100 °С, h – 130 °С, и – 150 °С): 1 – $S(372)/S(\text{sum})$, 2 – $S(358)/S(\text{sum})$, 3 – $S(344)/S(\text{sum})$; $n = 3, p = 0.95$

действия повышенных температур на штрихи паст ручек *BIC Original*, *Corvina 51* и *Pilot*.

Видно, что скорость изменения относительных соотношений основных красителей и соответствующих продуктов деградации для разных шариковых ручек различна. Наиболее видимые изменения наблюдаются для экстрактов штрихов ручки *Corvina* уже при 130 °С, когда как для ручки *BIC* даже при 150 °С существенных изменений не отмечено.

Подобная тенденция характерна для всех исследуемых ручек и входящих в их состав красителей, однако скорости деградации красителей различны. В общем случае, можно считать, что в то время, как относительное содержание исходного красителя с течением времени искусственного воздействия снижается, относительное содержание продуктов его деградации увеличивается, особенно заметный рост характерен для второго продукта деметилирования. Можно считать, что такое поведение красителей будет наблюдаться и для реальных образцов, хранящихся в условиях так называемого темного сейфового хранения, т.е. в отсутствии избыточного света, температуры, влажности окружающей среды, однако для получения подобных зависимостей необходимо рассматривать достаточно большой временной диапазон в несколько десятков лет.

Процессы искусственного старения под воздействием УФ-излучения

Как и в случае термического воздействия после влияния УФ-излучения изменения соотношений исследуемых ионов, относящихся к красителю CV,

происходят по-разному для каждой ручки. Следует отметить, что хроматограммы по выделенным ионам после искусственного старения под действием УФ-излучения и термического воздействия схожи. Были получены зависимости соотношений содержания продуктов деградации и основного красителя от времени воздействия УФ-излучения (рис. 7). При этом стоит отметить, что уже после нескольких часов УФ-воздействия (~6 ч) во всех ручках хроматографический пик второго продукта деградации красителя CV с m/z 344 имеет две вершины, что также наблюдается и для продуктов деградации красителей VbB с m/z 442 и VbBO с m/z 422 и 450.

Аналогично воздействию повышенных температур строили зависимости степени превращения компонентов от времени воздействия УФ-излучения (рис. 8).

Сравнение процессов искусственного старения при действии нескольких факторов

К видимым изменениям исследуемых образцов при разных вариантах искусственного воздействия можно отнести потускнение штрихов при длительном облучении. Однако, также стоит отметить, что штрихи ручек *BIC*, *Corvina* и *Pilot* при воздействии температуры и УФ-излучения ведут себя по-разному. К примеру, при воздействии УФ-излучения явные изменения в цвете штриха наблюдались у ручки *BIC* – его цвет при увеличении времени воздействия стал изменяться от синего к серовато-синему. При воздействии повышенных температур подобные изменения происходили со штрихом ручки *Corvina*, однако со штрихами ручки *BIC* ника-

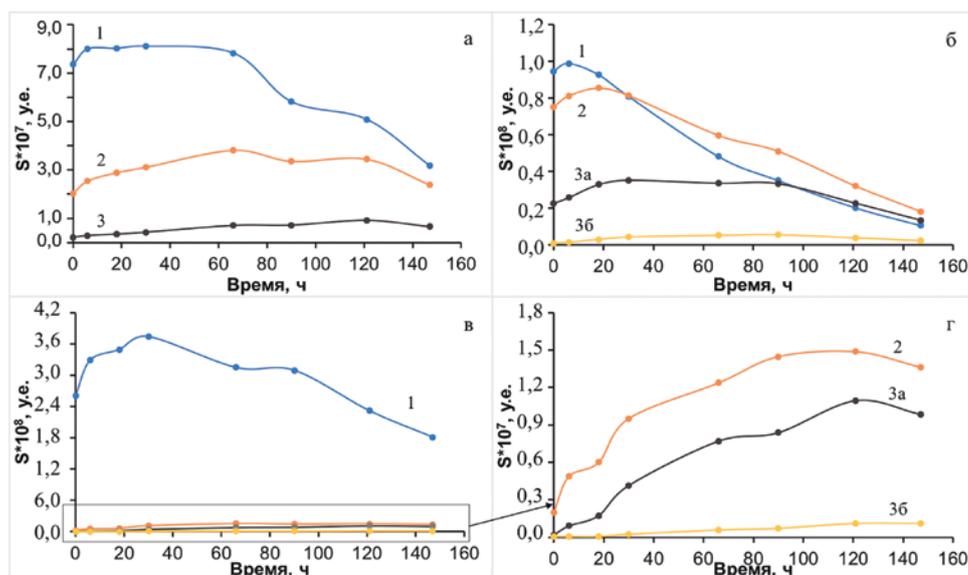


Рис. 7. Зависимости абсолютного значения площадей пиков, относящихся к основному красителю CV и его продуктам деметилирования, при воздействии УФ-излучения в течение 147 часов на штрихи шариковых ручек *BIC* (а), *Corvina* (б) и *Pilot* (в, г – увеличенный масштаб рис. 7в): 1 – S(372), 2 – S(358), 3 – S(344), 3а – S(344(2)), 3б – S(344(1))

Fig. 7. Dependences of the absolute value of peak areas related to the main Crystal Violet dye and its demethylation products under the UV radiation for 147 hours on the strokes of ballpoint pens *BIC* (a), *Corvina* (b) and *Pilot* (c, d – zoomed fig. 7c): 1 – S(372), 2 – S(358), 3 – S(344), 3a – S(344(2)), 3b – S(344(1))

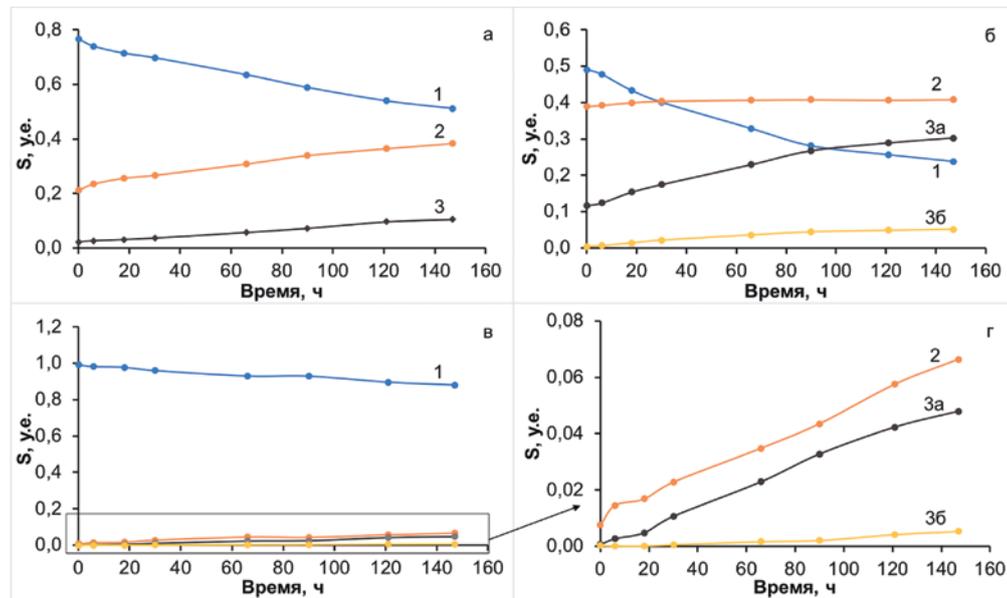


Рис. 8. Кривые искусственного старения красителя CV в экстрактах штрихов шариковых ручек BIC (а), Corvina (б) и Pilot (в; г – увеличенный масштаб рис. 8в) при воздействии УФ-излучения в течение 147 часов: 1 – $S(372)/S(\text{сумм})$, 2 – $S(358)/S(\text{сумм})$, 3 – $S(344)/S(\text{сумм})$, 3а – $S(344(2))/S(\text{сумм})$, 3б – $S(344(1))/S(\text{сумм})$; $n = 3$, $p = 0.95$

Fig. 8. The curves of artificial aging of Crystal Violet dye under the UV radiation for 147 hours in stroke extracts of ballpoint pen inks BIC (a), Corvina (b) and Pilot (c; d – zoomed fig. 8c): 1 – $S(372)/S(\text{sum})$, 2 – $S(358)/S(\text{sum})$, 3 – $S(344)/S(\text{sum})$, 3a – $S(344(2))/S(\text{sum})$, 3b – $S(344(1))/S(\text{sum})$; $n = 3$, $p = 0.95$

ких изменений не наблюдалось. Также видимые изменения наблюдались и с бумагой: при температурах 130 °C и 150 °C бумага после 8 часов выдержки стала желтеть и с увеличением времени выдержки цвет становился более интенсивным, а бумага хрупкой, однако при температуре 100 °C изменений цвета или физических свойств бумаги не наблюдалось даже после 36 часов выдержки.

Кроме того, при проведении экстрагирования заметно, что линия штриха остается менее размытой для образцов, подвергшихся более длительному воздействию. Вероятно, это связано с протеканием процессов дополнительной сшивки смол, входящих в состав паст. Благодаря дополнительному затвердеванию смол и лучшему связыванию красителей с компонентами бумаги линии штрихов в растворе экстрагента визуально практически не претерпевают изменений после проведения процедуры экстрагирования.

При сравнении корреляционных зависимостей соотношений содержаний деметилированных гомологов и их основных красителей в пастах исследуемых ручек от времени ускоренного старения при разных типах искусственного воздействия видно, что более жестким типом воздействия является воздействие УФ-излучением при длине волны 365 нм, так как скорость деградации красителей при воздействии температуры 150 °C уступает скорости деградации при воздействии УФ-излучения, о чем свидетельствует сравнение кривых старения. Так, например, сравнивая кривые искусственного старения красителя CV, извлеченного из экстракта штриха ручки BIC, при двух типах воздействия (рис.

8а, 8б, 8в и рис. 8а) видно, что даже при температуре 150 °C содержание иона с m/z 372 не снижается с такой высокой скоростью, как это наблюдается в случае воздействия УФ-излучения. Однако, в случае красителей VbV ручки Corvina и VbVO ручки Pilot ситуация иная: деградация красителя VbV под воздействием УФ-излучения происходит с той же скоростью, что и под воздействием 130 °C, а скорость деградации красителя VbVO при двух типах искусственного старения можно считать одинаковой. Однако следует отметить, что данные предположения справедливы только для длины волны УФ-излучения 365 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках представленной работы, проведено исследование процессов искусственного старения красителей под воздействием УФ-излучения и термическим воздействием на штрихи исследуемых паст шариковых ручек BIC Original, Corvina 51 и Pilot. С увеличением времени искусственного старения при разных типах внешнего воздействия наблюдалось видимое изменение содержания продуктов деградации относительно исходного красителя.

При сравнении искусственного старения под воздействием УФ-излучения и термического воздействия при разных температурах выявлено, что наиболее щадящим вариантом является выдерживание образцов при температуре 100 °C в течение времени до 36 часов. Было обнаружено, что краситель CV в экстракте штриха ручки BIC разлагается с более высокой скоростью при воздействии УФ-излучения нежели чем при термическом воз-

действию при разных температурах; краситель VbB в экстракте штриха ручки *Corvina* имеет одинаковую скорость деградации при воздействии температуры 130 °С, а также УФ-излучения, при температуре 150 °С скорость деградации красителя VbB выше других рассмотренных вариантов искусственного старения; краситель VbBO в экстракте штриха ручки *Pilot* имеет одинаковую скорость деградации при температуре 150 °С и при воздействии УФ-излучения. Полученные данные по искусственному старению красителей штрихов шариковых ручек, а также разработанный ВЭЖХ-МС подход помогают лучше понять процессы старения красителей и могут быть полезны при расследовании фактов фальсификации документов.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 17-03-00369) для Московского государственного университета.

Acknowledgements

The studies were carried out within the financial support of the RFBR, project No. 17-03-00369 for Lomonosov Moscow State University.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brunelle R.L., Crawford K.R. *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. Springfield, Illinois, USA: Charles C Tomas Publisher. 2003. 215 p.
2. Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper / M. Ezcurra [et al.] // *Forensic Sci. Int.* 2010. V. 197. N. 1-3. P. 1–20.
3. Cantú A.A. A Sketch of Analytical Methods for Document Dating. Part II. The Dynamic Approach Determining Age Dependent Analytical Profiles // *Int. J. Forensic Doc. Exam.* 1996. V. 2, N. 3. P. 192–208.
4. Brunelle R.L. Ink dating-the state of the art // *J. Forensic Sci.* 1992. V. 37, N. 1. P. 113–124.
5. Cantú A.A. A sketch of analytical methods for document dating Part I. The static approach: determining age independent analytical profiles // *Int. J. Forensic Doc. Exam.* 1995. V. 1, N. 1. P. 40–51.
6. A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper / C. Weyermann [et al.] // *Forensic Sci. Int.* 2007. V. 168, N. 2-3. P. 119–127.
7. Aginsky V.N. Some new ideas for dating ballpoint inks-a feasibility study // *J. Forensic Sci.* 1993. V. 38, N. 5. P. 1134–1150.
8. Grim D.M., Siegel J.A., Allison J. Does ink age inside of a pen cartridge? // *J. Forensic Sci.* 2002. V. 47, N. 6. P. 1294–1297.
9. Hofer R. Dating of ballpoint pen ink // *J. Forensic Sci.* 2004. V. 49, N. 6. P. 1353–1357
10. Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework / C. Weyermann [et al.] // *Forensic Sci. Int.* 2011. V. 210, N. 1-3. P. 52–62.
11. Samanidou V., Nikolaidou K.I., Papadoyannis I.N. Development and validation of a gradient-HPLC-PDAD method for the identification of ballpoint pen ink components: study of their decomposition on aging for forensic science applica-

- tions // *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.* 2004. V. 27, N. 2. P. 215–235.
12. Aginsky V. A Microspectrophotometric method for dating ballpoint inks – A feasibility study // *J. Forensic. Sci.* 1995. V. 40, N. 3. P. 475–478.
13. EPR Study of Photochemical Transformations of 185 Triarylmethane Dyes / V. Brezová [et al.] // *Dyes and Pigments.* 2004. V. 61, N. 2. P. 177–198.
14. The Influence of Singlet Oxygen in the Fading of Carbonless Copy Paper Primary Dyes on Clays / M.A. Caine [et al.] // *Dyes and Pigments.* 2001. V. 49, N. 3. P. 135–143.
15. Photocatalyzed N-de-methylation and degradation of crystal violet in titania dispersions under UV irradiation / C. Chen [et al.] // *Dyes Pigm.* 2007. V. 75, N. 2. P. 434–442.
16. Li X., Liu G., Zhao J. Two Competitives Primary Processes in the Photodegradation of Cationic Triaryldyes Under Visible Irradiation in 196 TiO₂ Dispersions // *New Journal of Chemistry.* 1999. V. 23, N. 12. P. 1193–1196.
17. Koenig A., Magnolon S., Weyermann C. A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS // *Forensic Sci. Int.* 2015. V. 252. P. 93–106.
18. The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry-relevance to ink dating / G.M. LaPorte [et al.] // *J. Forensic Sci.* 2004. V. 49, N. 1. P. 155–159.
19. Aginsky V.N. Dating and characterizing writing, stamp, pad and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry // *Int. J. Forensic Doc. Exam.* 1996. V. 2, N. 3. P. 103–116.
20. Aginsky V.N. Measuring ink extractability as a function of age-why the relative ageing approach is unreliable and why it is more correct to measure ink volatile components the dyes // *Int. J. Forensic Doc. Exam.* 1998. V. 4, N. 3. P. 214–230.
21. Andrasko J. A simple microthermal desorption device // *J. Forensic Sci.* 2006. V. 51, N. 4. P. 925–928.
22. Bügler J.H., Buchner H., Dallmayer A. Characterization of ballpoint pen inks by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry // *J. Forensic Sci.* 2005. V. 50, N. 5. P. 1209–1214.
23. Lyter A.H. *Analysis of writing inks by high performance liquid chromatography*. New York: Marcel Dek Inc. 1983.
24. Lyter A.H. Examination of Ball Pen Ink by High Pressure Liquid Chromatography // *J. Forensic Sci.* 1982. V. 27, N. 1. P. 154–160.
25. Weyermann C., Spengler B. The potential of artificial aging for modelling of natural aging processes of ballpoint ink // *Forensic Sci. Int.* 2008. V. 180, N. 1. P. 23–31.
26. Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography / Y.-Z. Liu [et al.] // *J. Chromatogr. A.* 2006. V. 1135, N. 1. P. 57–64.
27. Berger-Karin C., Hendricks U, Geyer-Lippmann J. Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks // *J. Forensic Sci.* 2008. V. 53, N. 4. P. 989–992.
28. Detection and identification of dyes in blue writing inks by LC-DAD-orbitrap MS / Q. Sun [et al.] // *Forensic Sci. Int.* 2016. V. 261. P. 71–81.

REFERENCES

1. Brunelle R.L., Crawford K.R. *Advances in the forensic analysis and dating of writing ink*. Springfield, Illinois, USA: Charles C Tomas Publisher. 2003. 215 p.
2. Ezcurra M., Góngora J.M.G., Maguregui I., Alonso R. Analytical methods for dating modern writing instrument inks on paper. *Forensic Sci. Int.*, 2010, vol. 197, no. 1–3, pp. 1–20. doi:10.1016/j.forsciint.2009.11.013.

3. Cantú A.A. A Sketch of Analytical Methods for Document Dating. Part II. The Dynamic Approach Determining Age Dependent Analytical Profiles. *Int. J. Forensic Doc. Exam.*, 1996, vol. 2, no. 3, pp. 192–208.
4. Brunelle R.L. Ink dating—the state of the art. *J. Forensic Sci.*, 1992, vol. 37, no. 1, pp. 113–124.
5. Cantú A.A. A sketch of analytical methods for document dating Part I. The static approach: determining age independent analytical profiles. *Int. J. Forensic Doc. Exam.*, 1995, vol. 1, no. 1, pp. 40–51.
6. Weyermann C., Kirsch D., Vera C., Spengler B. A GC/MS study of the drying of ballpoint pen ink on paper. *Forensic Sci. Int.*, 2007, vol. 168, no. 2-3, pp. 119–127. doi: 10.1016/j.forsciint.2006.06.076.
7. Aginsky V.N. Some new ideas for dating ballpoint inks—a feasibility study. *J. Forensic Sci.*, 1993, vol. 38, no. 5, pp. 1134–1150. doi: 10.1520/JFS13517J.
8. Grim D.M., Siegel J.A., Allison J. Does ink age inside of a pen cartridge? *J. Forensic Sci.*, 2002, vol. 47, no. 6, pp. 1294–1297.
9. Hofer R. Dating of ballpoint pen ink. *J. Forensic Sci.*, 2004, vol. 49, no. 6, pp. 1353–1357.
10. Weyermann C., Almog J., Bügler J., Cantú A.A. Minimum requirements for application of ink dating methods based on solvent analysis in casework. *Forensic Sci. Int.*, 2011, vol. 210, no. 1-3, pp. 52–62. doi: 10.1016/j.forsciint.2011.01.034.
11. Samanidou V., Nikolaidou K.I., Papadoyannis I.N. Development and validation of a gradient-HPLC-PDAD method for the identification of ballpoint pen ink components: study of their decomposition on aging for forensic science applications. *J. Liq. Chromatogr. Related Technol.*, 2004, vol. 27, no. 2, pp. 215–235. doi: 10.1081/JLC-120027097.
12. Aginsky V. A Microspectrophotometric method for dating ballpoint inks – A feasibility study. *J. Forensic Sci.*, 1995, vol. 40, no. 3, pp. 475–478. doi: 10.1520/JFS13808J.
13. Brezová V., Pigošová J., Havlínová B., Dvoranová D., Durovic M. EPR Study of Photochemical Transformations of 185 Triarylmethane Dyes. *Dyes and Pigments*, 2004, vol. 61, no. 2, pp. 177–198. doi: 10.1016/j.dyepig.2003.10.012.
14. Caine M. A., McCabe R. W., Wang L., Brown R. G., Hepworth J. D. The Influence of Singlet Oxygen in the Fading of Carbonless Copy Paper Primary Dyes on Clays. *Dyes and Pigments*, 2001, vol. 49, no. 3, pp. 135–143. doi: 10.1016/S0143-7208(01)00021-3.
15. Chen C., Mai F., Chen K., Wu C., Lu C. Photocatalyzed N-de-methylation and degradation of crystal violet in titania dispersions under UV irradiation. *Dyes and Pigments*, 2007, vol. 75, no. 2, pp. 434–442. doi: 10.1016/j.dyepig.2006.06.040.
16. Li X., Liu G., Zhao J. Two Competitives Primary Processes in the Photodegradation of Cationic Triaryldyes Under Visible Irradiation in 196 TiO₂ Dispersions. *New Journal of Chemistry*, 1999, vol. 23, no. 12, pp. 1193–1196. doi: 10.1039/A906765E.
17. Koenig A., Magnolon S., Weyermann C. A comparative study of ballpoint ink ageing parameters using GC/MS. *Forensic Sci. Int.*, 2015, vol. 252, pp. 93–106. doi: 10.1016/j.forsciint.2015.03.027.
18. LaPorte G.M., Wilson J.D., Cantú A.A., Mancke S.A., Fortunato S.L. The identification of 2-phenoxyethanol in ballpoint inks using gas chromatography/mass spectrometry—relevance to ink dating. *J. Forensic Sci.*, 2004, vol. 49, no. 1, pp. 155–159.
19. Aginsky V.N. Dating and characterizing writing, stamp pad and jet printer inks by gas chromatography/mass spectrometry. *Int. J. Forensic Doc. Exam.*, 1996, vol. 2, no. 3, pp. 103–116.
20. Aginsky V.N. Measuring ink extractability as a function of age—why the relative ageing approach is unreliable and why it is more correct to measure ink volatile components the dyes. *Int. J. Forensic Doc. Exam.*, 1998, vol. 4, no. 3, pp. 214–230.
21. Andrasko J. A simple microthermal desorption device. *J. Forensic Sci.*, 2006, vol. 51, no. 4, pp. 925–928. doi: 10.1111/j.1556-4029.2006.00179.x.
22. Bügler J.H., Buchner H., Dallmayer A. Characterization of ballpoint pen inks by thermal desorption and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Forensic Sci.*, 2005, vol. 50, no. 5, pp. 1209–1214.
23. Lyter A.H. Analysis of writing inks by high performance liquid chromatography. New York: Marcel Dek Inc. 1983.
24. Lyter A.H. Examination of Ball Pen Ink by High Pressure Liquid Chromatography. *J. Forensic Sci.*, 1982, vol. 27, no. 1, pp. 154–160.
25. Weyermann C., Spengler B. The potential of artificial aging for modelling of natural aging processes of ballpoint ink. *Forensic Sci. Int.*, 2008, vol. 180, no. 1, pp. 23–31. doi: 10.1016/j.forsciint.2008.06.012.
26. Liu Y.-Z., Jing Y., Xie M.-X., Liu Y., Han J., Jing T.-T. Classification and dating of black gel pen ink by ion-pairing high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr. A.*, 2006, vol. 1135, no. 1, pp. 57–64. doi: 10.1016/j.chroma.2006.09.031.
27. Berger-Karin C., Hendricks U., Geyer-Lippmann J. Comparison of natural and artificial aging of ballpoint inks. *J. Forensic Sci.*, 2008, vol. 53, no. 4, pp. 989–992. doi: 10.1111/j.1556-4029.2008.00770.x.
28. Sun Q., Luo Y., Xiang P., Shen M. Detection and identification of dyes in blue writing inks by LC-DAD-orbitrap MS. *Forensic Sci. Int.*, 2016, vol. 261, pp. 71–81. doi: 10.1016/j.forsciint.2016.01.038.